

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c, 149/42

A 01 n, 9/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 q, 32/10  
45 I, 9/12

⑩

# Offenlegungsschrift 2 120 708

⑪

Aktenzeichen: P 21 20 708.9

⑫

Anmeldetag: 27. April 1971

⑬

Offenlegungstag: 9. November 1972

Ausstellungsriorität: —

⑩

Unionspriorität

⑪

Datum: —

⑫

Land: —

⑬

Aktenzeichen: —

⑭

Bezeichnung: Neue S-Aryl-arylamide

⑮

Zusatz zu: —

⑯

Ausscheidung aus: —

⑰

Anmelder: Esso Research and Engineering Co., Linden, N. J. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte, 8000 München

⑱

Als Erfinder benannt: Singhal, Gopal H., Westfield, N. J. (V. St. A.)

DR 2120708

ORIGINAL INSPECTED

BEST AVAILABLE COPY

⊕ 10.72 209 846/1233

17/100

2120708

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann  
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.  
PATENTANWALTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41  
TELEX 529979  
TELEGRAMME: ZUMPAT  
POSTSCHEICKONTO: MÜNCHEN 91139  
BANKKONTO:  
BANKHAUS H. AUFHAUSER

8 MÜNCHEN 2,  
BRÄUHAUSSTRASSE 4/III

U.S. 726 567

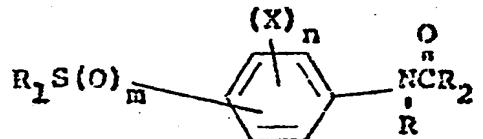
ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

Linden, New Jersey, U. S. A.

Neue S-Aryl-arylamide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue S-Aryl-arylyamide und deren Verwendung in pesticiden Zusammensetzungen. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere neue S-Arylanilin- oder -anilid-derivate und deren Verwendung als Pesticide, insbesondere als Herbicide.

Die erfindungsgemäßen S-Aryl-arylamide besitzen die folgende allgemeine Formel:

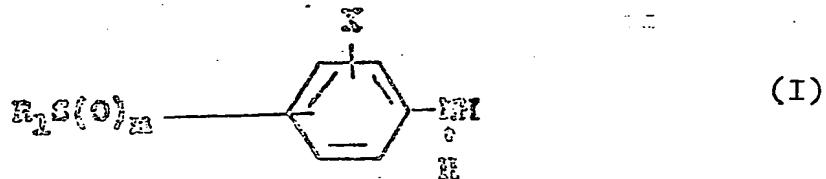


worin  $R_1$  einen unsubstituierten Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit 1 bis 3 Stickstoff-heteroatomen oder einen substituierten Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, der am aromatischen Kern oder an den aromatischen Kernen Halogenatome, Cyanogruppen, Nitrogruppen, Aminogruppen, Monoalkylaminogruppen mit 1

206 345 / 100 3

bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylamidogruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aryloxy-, Thioalkyl-, Thioaryl-, Dialkylsulfamoyl-gruppen, Alkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Mono- und Poly-halogenalkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen etc. substituiert ist, X ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Mono- oder Poly-halogenalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe, eine Monoalkylaminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Nitro- oder Cyano-gruppe etc., m eine ganze Zahl von 0 bis 2, n eine ganze Zahl von 0 bis 4, R ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen etc., und R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Halogenatome, Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Thioalkylgruppen etc. weiter substituiert sein kann, bedeuten.

Derartige S-Aryl-arylamide können durch eine Anzahl verschiedener üblicher Verfahrensweisen hergestellt werden. Z.B. können gemäß einem im folgenden als Methode A bezeichneten Verfahren diese Produkte durch Umsetzen von Arylthioanilinen der allgemeinen Formel



worin R<sub>1</sub>, X und R die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit Säureanhydriden der Formel



209043/1263

BAD ORIGINAL

worin  $R_2$  die oben angegebene Bedeutung besitzt, entweder in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Katalysators, wie Pyridin, und in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels hergestellt werden.

Alternativ können die erfindungsgemäßen S-Aryl-arylamide gemäß einem anderen Verfahren, das im folgenden als Methode B bezeichnet wird, erhalten werden gemäß dem durch die Formel I definierten Arylthioaniline mit einem Säurechlorogenid der Formel



umgesetzt werden, worin  $R_2$  die oben angegebene Bedeutung besitzt, und Hal ein Chlor- oder Bromatom, vorzugsweise ein Chloratom bedeutet, wobei die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Säureacceptors, wie einer organischen oder anorganischen Base durchgeführt wird.

Ein weiteres Herstellungsverfahren, das erfindungsgemäß verwendet werden kann, und im folgenden als Methode C bezeichnet wird, besteht darin, daß man ein Arylthioanilin der Formel I mit einer Säure der Formel



worin  $R_2$  die oben angegebene Bedeutung besitzt, in Gegenwart eines Katalysators, wie granuliertem Zinkmetall, umgesetzt.

Ein anderes Herstellungsverfahren, das erfindungsgemäß verwendet werden kann und als Methode D bezeichnet wird, besteht darin, daß ein Arylthioanilin der Formel I mit einem Ester der Formel



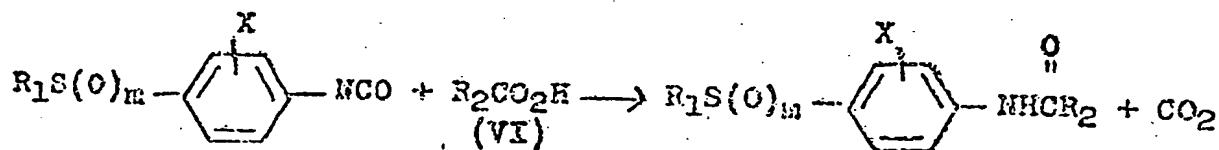
worin  $R_2$  die oben angegebene Bedeutung besitzt und R eine Niedrig-alkyl- oder Arylgruppe bedeutet, umgesetzt wird.

Schließlich besteht in der Methode E ein weiteres Herstellungsverfahren, gemäß dem die erfindungsgemäßen Verbindungen herge-

209846/1233

SAD ORIGINAL

stellt werden können. Gemäß diesem Verfahren werden von Arylthioanilinverbindungen der Formel I abgeleitete Isocyanate gemäß der folgenden Gleichung mit Carbonsäuren umgesetzt:



worin  $R_1$ ,  $R_2$ , X und m die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Typische Reaktionsteilnehmer, die in der Methode A verwendet werden, schließen z.B. ein:

- (a) 4-(Phenylthio)-3-chloranilin mit irgendeinem der folgenden beispielsweise genannten Anhydride: Propionsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, 2-Methyl-pentansäureanhydrid, Cyclopropancarbonsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid etc.;
- (b) 4-(p-Chlorphenylthio)-3-chloranilin mit einem der in (a) angegebenen Anhydride;
- (c) 4-(3',4'-Dichlorphenylthio)-3-chloranilin mit einem der in (a) angegebenen Anhydride;
- (d) 4-(p-Bromphenylthio)-3-chloranilin mit einem der in (a) angegebenen Anhydride; und
- (e) 4-(p-Chlorphenylthio)-3-methylanilin mit einem der in (a) angegebenen Anhydride.

Die Reaktion der Methode A kann, wie oben bereits angegeben wurde, entweder in Gegenwart oder in Abwesenheit eines inerten (organischen) Lösungsmittels durchgeführt werden. Das neutrale organische Lösungsmittel kann ein Kohlenwasserstoff, wie Ligroin, Benzol, Toluol etc., ein Äther, wie Dioxan, oder ein chlorierter Kohlenwasserstoff, wie Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen, etc. sein.

Es können einige wenige Tropfen eines tertiären Amins, wie Pyridin, als Katalysator verwendet werden.

Obwohl das Anhydrid als Lösungsmittel verwendet werden kann und

209846/1233

der Überschuß für die weitere Verwendung zurückgewonnen werden kann, ist es im allgemeinen am günstigsten, äquimolare Mengen bei den Reaktionsteilnehmern zu verwenden.

Die Reaktionstemperaturen können über einen weiten Bereich von etwa 0°C bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels (ca. 150°C) variieren.

Die gemäß der Methode B verwendeten Reaktionsteilnehmer sind die Arylthioanilinie (I) und die Säurechloride (III).

Typische, bei dem Verfahren gemäß der Methode B verwendete Reaktionsteilnehmer sind z.B.:

- (a) 4-(Phenylthio)-3-chloranilin mit einem der folgenden Säurechloride: Acetylchlorid, Propionylchlorid, Isobutyrylchlorid, Methacrylchlorid, 2-Methylpentanoylchlorid, Fluoracetylchlorid, Cyclopropancarbonsäurechlorid, etc.;
- (b) 4-(p-Chlorphenylthio)-3-chloranilin mit irgendeinem der in (a) angegebenen Säurechloride;
- (c) 4-(3',4'-Dichlorphenylthio)-3-chloranilin mit irgendeinem der in (a) angegebenen Säurechloride;
- (d) 4-(p-Bromphenylthio)-3-chloranilin mit irgendeinem der in (a) angegebenen Säurechloride; und
- (e) 4-(p-Chlorphenylthio)-3-methylanilin mit irgendeinem der in (a) angegebenen Säurechloride.

Bei der Methode B sind äquimolare Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer wünschenswert und als Lösungsmittel können übliche Lösungsmittel verwendet werden, z.B. Kohlenwasserstoffe, wie Ligroin, Benzol, Toluol, etc., Äther, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran, etc. und chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen etc. Als Säureacceptoren können organische Basen, wie Pyridin, Triäthylamin etc. oder anorganische Basen, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, verwendet werden. Es ist weiterhin möglich, eine organische Base, wie Pyridin, auch als Lösungsmittel einzusetzen.

209846/1233

Typische, gemäß der Methode C verwendete Reaktionsteilnehmer schließen z.B. ein: 4-(Phenylthio)-3-chloranilin, 4-(p-Chlorphenylthio)-3-chloranilin, 4-(p-Bromphenylthio)-3-chloranilin, 4-(3',4'-Dichlorphenylthio)-3-chloranilin, 4-(p-Chlorphenylthio)-3-methylanilin etc. mit irgendeinem der folgenden beispielsweise genannten Säuren: Propionsäure, 2-Methylpentansäure, Cyclopropancarbonsäure, Methacrylsäure etc.

Gemäß dieser Methode können äquimolare Mengen des Anilins und der Säure verwendet werden, jedoch ist ein Anilin/Säure-Mol- verhältnis von 1 : 2 vorteilhaft. Die Verwendung einer katalytischen Menge von Zink ist ebenfalls bevorzugt. Zusätzlich sind bei dieser Reaktion Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol etc. geeignet und werden während einer Rückflußzeit von 30 Minuten bis 24 Stunden, vorzugsweise 2 bis 6 Stunden, eingesetzt.

Typische, gemäß der Methode D verwendete Reaktionsteilnehmer sind z.B.: 4-(Phenylthio)-3-chloranilin, 4-(p-Chlorphenylthio)-3-chloranilin, 4-(3',4'-Dichlorphenylthio)-3-chloranilin, 4-(p-Bromphenylthio)-3-chloranilin, 4-(p-Chlorphenylthio)-3-methylanilin etc., die mit irgendeinem der im folgenden beispielweise genannten Ester umgesetzt werden: Propionsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Isobuttersäuremethylester, 2-Methylpentansäuremethylester, Cyclopropylcarbonsäuremethylester etc.

Die gemäß der Methode D durchgeführte Reaktion kann durch Erhitzen von äquimolaren Mengen der Reaktionsteilnehmer in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Xylol etc. zum Rückflußsieden, durchgeführt werden. Alternativ kann jedoch der Ester als Lösungsmittel eingesetzt werden und die Mischung solange am Rückfluß gehalten werden, bis ein Mol des Alkohols aus den Produkten abdestilliert ist.

Typische, gemäß der Methode E eingesetzte Reaktionsteilnehmer schließen z.B. ein: 4-(Phenylthio)-3-chlorphenylisocyanat,

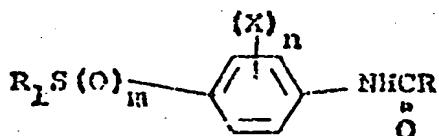
209846/1233

4-(p-Chlorphenylthio)-3-chlorphenylisocyanat, 4-(3',4'-Dichlorphenylthio)-3-chlorphenylisocyanat, 4-(p-Bromphenylthio)3-chlorphenylisocyanat, 4-(p-Chlorphenylthio)-3-methylphenylisocyanat etc. mit einem der folgenden beispielsweise genannten Säuren: Propionsäure, 2-Methylpentansäure, Methacrylsäure, 2-Methylpentansäure, Fluoresigsäure, Cyclopropancarbonäure, etc.

Die Reaktion der Methode E wird durchgeführt, indem man die Reaktionsteilnehmer in einem hochsiedenden inerten Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol am Rückfluß erhitzt, z.B. bis die Entwicklung von Kohlendioxyd vollständig abgelaufen ist.

---

Die bevorzugten erfindungsgemäßen neuen S-Aryl-arylamidverbindungen weisen die folgende Formel



auf, worin:

I.  $R_1$  eine unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie die Phenyl- oder Naphthylgruppe etc., eine substituierte Arylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie eine substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe etc., deren Substituenten, Halogenatome, Alkoxygruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie die Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxygruppe; Cyano-gruppen, Nitrogruppen, Aminogruppen, Alkylamido-gruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie die Äthylamido-gruppe bis einschließlich der Hexylamidogruppe, Alkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie die Äthenylgruppe bis einschließlich der Butenylgruppe, Mono- und Poly-halogenalkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie die Fluoräthenylgruppe, die Chloräthenylgruppe, die Trifluorpropenylgruppe, die Dibrombutenylgruppe etc., bedeutet;

II. X ein Halogenatom, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vor-

209846/1233

BAD ORIGINAL

zugsweise Chlor, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie die Methylgruppe bis einschließlich der Hexylgruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie die Methoxygruppe bis einschließlich der Hexoxygruppe, Mono- und Polyhalogenalkylgruppen, wie Mono-, Di- und Tri-fluor-, chlor-, brom- oder jod-substituierte Methyl- bis einschließlich Hexylgruppen, Aminogruppen, Cyanogruppen etc., bedeutet;

III. n eine ganze Zahl von 0 bis 2;

IV. m eine ganze Zahl von 0 bis 2; und

V. R ein Wasserstoffatom, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Halogenatome, Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Thioalkylgruppen etc., substituiert sein kann, bedeuten.

Typische, bevorzugte, erfindungsgemäße S-Aryl-arylamide der auf Seite 1 genannten allgemeinen Formel schließen in nicht beschränkender Form die folgenden ein:

N-Propionyl-(halogenphenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(cyanophenylmercapto)-anilin, N-propionyl-(nitrophenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(aminophenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(substituiertes-amino-phenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(perhalogen-alkylphenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(alkyl-phenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(carbalkoxyphenylmercapto)-anilin, N-methacryl-(halogenphenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(cyanophenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(nitrophenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(aminophenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(perhalogenalkylphenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(alkylphenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(carbalkoxyphenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(halogenphenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(cyanophenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(nitrophenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(aminophenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(perhalogenalkylphenylmercapto)-anilin, N-2-Methyl-

209846/1233

pentanoyl-(alkylphenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(carbalkoxyphenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(halogenphenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(cyanophenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(nitrophenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(aminophenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(perhalogenalkylphenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(alkylphenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(carbalkoxyphenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(halogenphenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(cyanophenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(nitrophenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(aminophenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(perhalogenalkylphenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(alkylphenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(carbalkoxyphenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(halogensubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(cyanosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(nitrosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(aminosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(perhalogenalkylsubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(alkylsubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Propionyl-(carbalkoxy-substituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(halogensubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(cyanosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(nitrosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(aminosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(perhalogenalkylsubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(alkylsubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Methacryl-(carbalkoxysubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(halogensubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(cyanosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(nitrosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(aminosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(perhalogenalkylsubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(alkylsubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-2-Methylpentanoyl-(carbalkoxy-substituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(halogensubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(cyanosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(nitrosubstituertes-phenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(aminosubstituertes-phenylmercapto)-anilin

anilin, N-Cyclopropionyl-(perhalogenalkylsubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(alkylsubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Cyclopropionyl-(carbalkoxysubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(halogensubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(cyanosubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(nitrosubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(aminosubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(perhalogenalkylsubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(alkylsubstituiertes-phenylmercapto)-anilin, N-Alkyl-(carbalkoxysubstituiertes-phenylmercapto)-anilin.

Alle obengenannten spezifisch erwähnten Beispiele erfindungsgemäßer Verbindungen können natürlich durch eine oder mehrere der oben definierten gewünschten Gruppen R, R<sub>1</sub>, X, S, SO oder SO<sub>2</sub> substituiert sein. Z.B. können die Alkyl-, Propionyl-, Methacryl-, 2-Methylpentanoyl-, Cyclopropionyl- und Anilin-Reste durch eine oder mehrere der oben unter R, R<sub>1</sub>, X, S, SO oder SO<sub>2</sub> definierten Gruppen substituiert sein.

Beispiele der obengenannten bevorzugten S-Aryl-arylamidverbindungen schließen in nicht-beschränkender Weise ein:

N-Propionyl-, N-Methacryl-, N-2-Methylpentanoyl-, N-Cyclopropionyl-Formen von -(3-Chlor, 4-phenyl oder substituiertes-phenylmercapto)-anilin, -3-Brom, 4-phenyl- oder substituiertes-phenylmercapto)-anilin, -(3-Cyano-4-phenyl- oder substituiertes-phenylmercapto)-anilin-, -(3-Cyano, 4-phenyl- oder substituiertes-phenylmercapto)-anilin, -(3-Nitro, 4-phenyl- oder substituiertes-phenylmercapto)-anilin, -(3-Amino-4-phenyl- oder substituiertes-phenylmercapto)-anilin, -(3-Perhalogenalkyl- 4-phenyl- oder substituiertes-phenylmercapto)-anilin, -(3-Carbalkoxy- 4-phenyl- oder substituiertes-phenylmercapto)-anilin.

Die bevorzugtesten erfindungsgemäßen Verbindungen schliessen ein: N-Propionyl-(3-chlor, 4-phenylthio)-anilin, N-Propionyl-(3-chlor, 4-substituiertes phenylthio)-anilin, N-Propionyl-[3-chlor, 4-(3',4'-dichlorphenylthio)]-anilin, N-Propionyl-(3-chlor, 4-phenylsulfonyl)-anilin, N-Propionyl-(3-chlor, 4-substituiertes phenylsulfonyl)-anilin, N-Methacryl-(3-chlor,

209846/1233

4-phenylthio)-anilin, N-Methacryl-(3-chlor, 4-substituiertes-phenylthio)-anilin, N-Methacryl-(3-chlor, 4-phenylsulfonyl)-anilin, N-Methacryl-(3-chlor, 4-substituiertes-phenylsulfonyl)-anilin und die N-Cyclopropionyl- und N-2-Methyl-pentanoyl-Formen von -(3-Chlor-4-phenylthio)-anilin, -(3-Chlor, 4-substituiertes-phenylthio)-anilin, -(3-Chlor, 4-substituiertes-phenylsulfonyl)-anilin. Der Ausdruck "4-substituiertes Phenyl ..." bedeutet, daß eine substituierte Phenylgruppe in der "4-Stellung" des Anilinkerns steht.

Es wird angenommen, - obwohl die vorliegende Erfindung an keine Theorie gebunden oder dadurch beschränkt werden soll - daß die Gegenwart eines Chloratoms in der 3-Stellung und/oder einer Phenylmercaptogruppe in der 4-Stellung dem S-Aryl-arylrest im Ganzen eine gesteigerte herbicide Aktivität verleiht.

Wie bereits angegeben, sind die erfindungsgemäßen S-Aryl-aryl-amide nützlich als Pesticide, insbesondere als Herbicide. Wenn sie als Herbicide verwendet werden, werden die biologisch wirksamen S-Aryl-arylamide vorzugsweise mit einem geeigneten Träger oder Verdünnungsmittel oder Kombinationen davon formuliert.

Der Ausdruck "Träger" oder "Verdünnungsmittel", wie sie im folgenden verwendet werden, umfassen ein Material, das anorganisch oder organisch und synthetisch oder natürlichen Ursprungs sein kann, mit dem das aktive S-Aryl-arylaminid zur Erleichterung der Lagerung, des Transportes und der Handhabung bei der Verwendung vermischt oder formuliert wird. Der Träger ist vorzugsweise biologisch und chemisch inert und kann bei der Verwendung ein Festkörper oder ein Fluid sein. Wenn feste Träger verwendet werden, liegen sie vorzugsweise in Teilchenform, in granulierter Form oder in Form von Pellets vor, obwohl jedoch andere Formen und Größen von festen Trägermaterialien ebenfalls verwendet werden können. Derartige bevorzugte Trägermaterialien können natürlich vorkommende Mineralien sein, die anschließend vermahlen, gesiebt, gereinigt und/oder anderen Behandlungen unterzogen werden können und schließen z.B. ein, Gips, Tripolit, Diatomeenerde, Mineralsilikate, wie Glimmer,

209846 / 1233

Vermiculit, Talkum und Pyrophyllite, Tone der Montmorillonit-, Kaolinit- oder Attapulgit-Gruppen, Calcium- oder Magnesium-, Kalke oder Calcit und Dolomit etc. Synthetisch hergestellte Trägermaterialien, wie z.B. synthetische, hydratisierte Siliciumdioxyde und synthetische Calciumsilikate können ebenfalls verwendet werden, und viele Produkte dieser Art sind im Handel erhältlich. Das Trägermaterial kann ebenfalls eine elementare Substanz sein, wie Schwefel oder Kohlenstoff, vorzugsweise Aktivkohle. Wenn der Träger eine katalytische Wirkung ausübt, so daß er den aktiven Wirkstoff zersetzen würde, ist es vorteilhaft, einen Stabilisator, wie z.B. Polyglykole, wie Diäthylenglykol, einzuarbeiten, um diese Aktivität zu neutralisieren und dadurch die mögliche Zersetzung der S-Aryl-arylamide zu verhindern.

Für einige Zwecke kann ein harzartiger oder wachsartiger Träger verwendet werden, vorzugsweise ein Träger, der in Lösungsmitteln löslich oder thermoplastisch, einschließlich schmelzbar ist. Beispiele derartiger Träger sind natürliche oder synthetische Harze, wie Coumaronharz, Terpentinharz oder Kolophonium, Kopalharz, Schellack, Dammarharz, Polyvinylchlorid, Styrolpolymerivate und Mischpolymerivate, eine feste Qualität von Polychlorphenol, wie sie im Handel unter dem Namen "Aroclor" erhältlich ist, ein Bitumen, wie Asphaltit, ein Wachs, wie z.B. Bienenwachs, oder ein Mineralwachs, wie Paraffinwachs oder Montanwachs, oder ein chloriertes Mineralwachs oder ein mikrokristallines Wachs, wie das im Handel unter dem Namen "Mikrovan-Wachs" erhältliche. Zusammensetzungen, die derartige harzartige oder wachsartige Träger umfassen, liegen vorzugsweise in Form eines Granulats oder in Form von Pellets vor.

Fluide Träger können Flüssigkeiten, wie z.B. Wasser oder ein organisches Fluid, einschließlich eines normalerweise dampfförmigen oder gasförmigen verflüssigten Materials oder ein dampfförmiges oder gasförmiges Material sein und diese Fluids können für das aktive Material ein Lösungsmittel oder ein Nicht-Lösungsmittel darstellen. Z.B. sind die im Gartenbau

209846/1233

verwendeten Erdölsprühöle, die im Bereich von etwa 135 bis etwa 302°C (275 bis 575°F) oder im Bereich von etwa 302°C bis etwa 538°C (575 bis etwa 1000°F) sieden und einen unsulfonierbaren Rückstand von mindestens etwa 75 % und vorzugsweise mindestens etwa 90 % aufweisen, oder Mischungen dieser zwei Ölarten besonders geeignete flüssige Träger.

Zur Anwendung als Herbicid, das auf den Boden aufgebracht wird, sollte der bevorzugte Träger ein granulärer inerter Träger sein mit einer Korngröße von 0,71/0,297 mm (25/50 mesh U.S. sieve size) sein oder dieser Träger kann auch ein einfaches oder compoundiertes Düngemittel sein, das als Feststoff, vorzugsweise in Form eines Granulats oder in Form von Pellets oder einer Flüssigkeit, wie z.B. einer wässrigen Lösung, in der der Giftstoff suspendiert oder emulgiert wird, vorliegen kann.

Der Träger kann während der Herstellung des aktiven Materials oder in jeder darauffolgenden Stufe damit vermischt oder formuliert werden. Der Träger kann in jedem Verhältnis in Abhängigkeit von der Art des Trägers mit dem aktiven Material gemischt werden. Es können weiterhin ein oder mehrere Träger in Kombination verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in Konzentratenvorliegen, die für die Lagerung und den Transport geeignet sind und die z.B. etwa 5 bis etwa 90 Gew.-% der aktiven S-Aryl-arylamide, vorzugsweise eine Menge von etwa 2 bis etwa 80 Gew.-% enthalten. Diese Konzentrate können mit dem gleichen oder einem anderen Träger auf eine zur Anwendung geeignete Konzentration verdünnt werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ebenfalls in Form von verdünnten Zusammensetzungen vorliegen, die zur Anwendung geeignet sind. Im allgemeinen sind Konzentrationen von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% des aktiven Materials, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, zufriedenstellend, obwohl niedrigere und höhere Konzentrationen, falls notwendig, verwendet werden können.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als benetzbare

209846 / 1233

Pulver formuliert werden, die einen Hauptanteil des S-Arylarylamids, vermischt mit einem Dispergiermittel, d.h. einem Entflockungs- oder Suspendiermittel, und gewünschtenfalls mit feinverteiltem, festem Träger und/oder ein Netzmittel enthalten. Dieses kann in Teilchenform oder an dem Träger absorbiert vorhanden sein und macht vorzugsweise mindestens etwa 10 %, bevorzugter sind etwa 25 Gew.-%, der Zusammensetzung aus. Die Konzentration des Dispergiermittels sollte im allgemeinen zwischen etwa 0,5 und etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, betragen, obwohl größere oder kleinere Mengen gewünschtenfalls verwendet werden können.

Das in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendete Dispergiermittel kann jede Substanz sein, die definierte Dispergier-, d.h. Entflockungs- oder Suspensions-Eigenschaften aufweist, die sich von Benetzungseigenschaften unterscheiden, obwohl diese Substanzen ebenfalls Netzeigenschaften aufweisen können.

Die verwendeten Dispergiermittel können Schutzkolloide sein, die Gelatine, Leim, Kasein, Harze oder ein synthetisches polymeres Material, wie Polyvinylalkohol, oder Methylcellulose. Vorzugsweise sind die verwendeten Dispergiermittel oder Dispersionsmittel Natrium- oder Calciumsalze von Sulfonsäuren mit hohem Molekulargewicht, wie z.B. die Natrium- oder Calciumsalze von Ligninsulfonsäuren, die sich von Sulfitecelluloseablaugen, ableiten. Die Calcium- oder Natriumsalze kondensierter Arylsulfonsäuren, z.B. die als "Tamol 731" bekannten Produkte sind ebenfalls geeignet.

Die verwendeten Benetzungsmittel können nicht-ionische Oberflächenaktive Mittel sein, wie z.B. die Kondensationsprodukte von Fettsäuren, die mindestens 12, vorzugsweise 16 bis 20 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisen oder die Kondensationsprodukte von Abietinsäure oder Naphthensäure, die beim Raffineren von Erdölschmierölfraktionen erhalten werden, mit Alkylenoxyden, wie Äthylenoxyd oder Propylenoxyd, oder mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd, wie z.B. das Kondensationsprodukt von

209846/1233

Oleinsäure und Äthylenoxyd, das etwa 6 bis 15 Äthylenoxydeinheiten im Molekül aufweist. Andere nicht-ionische Benetzungsmittel, wie Polyalkylenoxydpolymerisate, die im Handel als "Pluronics" bekannt sind, können ebenfalls verwendet werden. Teilester der obigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Polyglycerin, Sorbit oder Mannit, können ebenfalls eingesetzt werden.

Geeignete anionische Netzmittel schließen die Alkylimetallsalze, vorzugsweise die Natriumsalze von Schwefelsäureestern oder Sulfonsäuren ein, die mindestens 10 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisen, z.B. die Natrium-sek.-alkylsulfate, Dialkylnatriumsulfosuccinate, im Handel unter dem Warenzeichen "Aerosol" erhältlich, und Natriumsalze von sulfonierte Ricinusöl, Natriumdodecylbenzolsulfonat etc. Das entstehende benetzbare Pulver sollte vorzugsweise auf eine Teilchengröße von etwa 2 bis 20  $\mu$  vermahlen werden.

209846 / 1233

Granulierte oder in Pelletform vorliegende Zusammensetzungen, die einen geeigneten Träger enthalten und die als aktiven Wirkstoff S-Arylarylamide enthalten, sind ebenfalls Ziel der vorliegenden Erfindung. Diese Zusammensetzungen können hergestellt werden, indem man einen granulären Träger mit einer Lösung der S-Arylarylamide imprägniert oder eine Mischung eines feinverteilten festen Trägers mit dem aktiven S-Arylarylamid granuliert. Der verwendete Träger kann aus einem Düngemittel oder einer Düngemittelmischung, wie z.B. einem Superphosphat, bestehen oder ein Material dieser Art enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ebenfalls als Lösungen des S-Arylarylamid-Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel oder einer Mischung von Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen, Ketonen, insbesondere Aceton, usw. formuliert werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ebenfalls als emulgierbare Konzentrate formuliert werden, die konzentrierte Lösungen oder Dispersionen des aktiven Wirkstoffs in einer organischen Flüssigkeit, vorzugsweise in einer in Wasser unlöslichen organischen Flüssigkeit, die mit einem Emulgiermittel versetzt ist, darstellen. Diese Konzentrate können ebenfalls eine Menge Wasser, z.B. bis zu etwa 50 Volumen-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten, um die anschließende Verdünnung mit Wasser zu erleichtern. Geeignete organische Flüssigkeiten schließen z.B. die oben erwähnten Erdölkohlenwasserstoff-Fraktionen ein.

Das Emulgiermittel kann ein Mittel sein, das Emulsionen der Art Wasser-in-Öl ergibt, die zur Auftragung durch Versprühen geringen Volumens geeignet sind, oder kann ein Emulgiermittel sein, das Öl-in-Wasser-Emulsionen ergibt, mit denen man Konzentrate bildet, die mit relativ großen Wasservolumen zur Anwendung durch Versprühen großen Volumens oder mit relativ kleinen Wasservolumen zum Versprühen geringer Volumen verdünnt werden können. In derartigen Emulsionen ist der aktive S-Arylarylamid-Bestandteil vorzugsweise in einer nicht-wässrigen Phase enthalten.

209846/1233

Die vorliegende Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

In den folgenden Beispielen wurde eine Anzahl der erfindungsgemäßen S-Arylarylamide aus den entsprechenden Arylaminen hergestellt. Das Amin selbst leitete sich von verschiedenen sulfidhaltigen Nitrovorläufern ab, deren Sulfidgehalt zu Sulfon oxydiert wurde und deren Nitrogruppen zu der entsprechenden Aminogruppe reduziert wurden.

#### Beispiel 1

In diesem Beispiel ist ein Laboratoriumsverfahren zur Herstellung eines typischen schwefelhaltigen Nitrovorläufers, Arylmercaptonitrobenzol, angegeben.

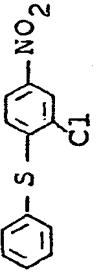
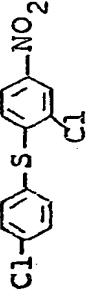
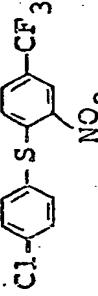
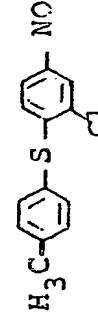
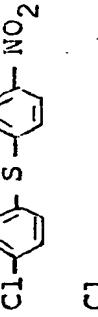
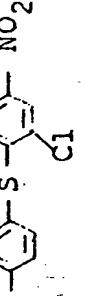
#### Herstellung von Arylmercaptonitrobenzol

Eine Lösung von 3,4-Dichlor-1-nitrobenzol in 1,2 l p-Dioxan wurde in einem 5 l-Vierhalskolben hergestellt, der mit einem mechanischen Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer und einem Tropftrichter versehen war. Zu der Lösung gab man schnell eine Lösung von 289 g p-Chlorthiophenol und 84 g Sodiumhydroxyd in 800 ml Wasser und 500 ml Äthanol. Die Reaktion war exotherm, und die Temperatur stieg auf 50°C an. Innerhalb von wenigen Minuten begann sich das Produkt abzutrennen. Die Mischung wurde 30 Minuten am Rückfluß gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 2 l Wasser verdünnt. Das feste Produkt wurde durch Filtration gesammelt, gut mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an fast reinem Produkt betrug 98 %, und das Produkt hatte einen Schmelzbereich von 121 bis 122°C. Das entstehende Arylmercaptonitrobenzol kann aus einem geeigneten organischen Lösungsmittel umkristallisiert werden, wobei die Ausbeuten normalerweise im Bereich von 90 bis 100 % liegen.

In der folgenden Tabelle I ist eine Reihe derartig hergestellter Verbindungen zusammengefaßt:

209846/1233

Tabelle I

Thiophenol- Reaktionsteilnehmer	Nitrobenzol- Reaktionsteilnehmer	Produkt- F, °C
Produkt		
Thiophenol	3,4-Dichlornitro- benzol	 111 - 112
p-Chlorthiophenol	3,4-Dichlornitro- benzol	 122 - 123
p-Chlorthiophenol	4-Chlor-3-nitro- benzotrifluorid	 107 - 108
p-Toluolthiol	3,4-Dichlornitro- benzol	 120 - 121
p-Chlorthiophenol	4-Bromnitrobenzol	 83 - 84
3,4-Dichlornitro- benzol	3,4-Dichlornitro- benzol	 129 - 130

209846 / 1233

Beispiel 2

In diesem Beispiel würden die gemäß Beispiel 1 hergestellten Arylmercaptonitrobenzole einem Oxydationsschritt unterworfen, um den Sulfidgehalt in Sulfongruppen zu überführen. Ein experimentelles Verfahren für diesen Schritt ist im folgenden für die Herstellung von 4-Phenylsulfonyl-3-chlornitrobenzol beschrieben.

Herstellung von 4-Phenylsulfonyl-3-chlornitrobenzol

Eine gerührte Suspension von 43,1 g 4-Phenylmercapto-3-chlornitrobenzol in 850 ml Eisessig wurde auf 60°C erhitzt, und dann wurde eine Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 450 ml Wasser portionsweise mit einer derartigen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Reaktionstemperatur ohne äußeres Heizen auf 70°C gehalten wurde. Die Mischung wurde 1 Stunde gerührt, und dann wurde Natriumbisulfit zugegeben, um die Oxydationsmittel zu zersetzen, und die Mischung wurde mit 2 kg zerstoßenem Eis versetzt. Das weiße feste Produkt wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an erhaltenem Produkt betrug 40,5 g (84 %), und es besaß einen Schmelzbereich von 141 bis 143°C.

Andere Sulfide können nach dem gleichen Verfahren oder mit einem Überschuß von 30%-igem Wasserstoffperoxyd oxydiert werden.

Beispiel 3

Die Reduktion der Nitrogruppe des in Beispiel 2 hergestellten Sulfons oder des in Beispiel 1 hergestellten Sulfids wurde gemäß diesem Beispiel vorgenommen. Insbesondere ist die Herstellung von 4-Chlorphenylmercapto-3-chloranilin im folgenden angegeben, um diese Reduktionsstufe zu erläutern.

Herstellung von 4-Chlorphenylmercapto-3-chloranilin

Zu einer gerührten Suspension von (1) 400 g 4-Chlorphenylmercapto-3-chlornitrobenzol, (2) 800 g Eisenpulver und (3) 2 l Wasser bei 50°C gab man tropfenweise 50 ml konzentrierte Chlor-  
209846/1233

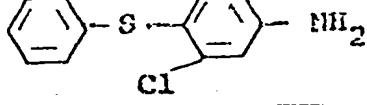
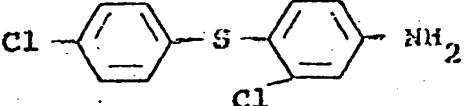
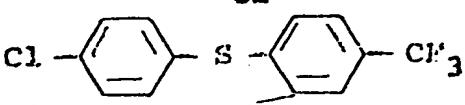
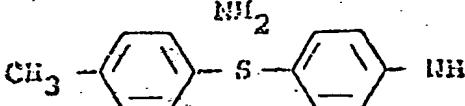
wasserstoffsäure. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die Mischung während 2,5 Stunden am Rückfluß gehalten, gekühlt, mit 45 g Natriumbicarbonat behandelt und dann filtriert. Der Festkörper wurde mit 1,6 l siedendem Benzol in vier Anteilen extrahiert.

Die vereinigte Benzollösung wurde filtriert, und das Benzol wurde unter verminderter Druck abgezogen. Der verbleibende Feststoff wurde mit 500 ml Petroläther gewaschen, so daß man 329 g (91,4 % Ausbeute) des Produktes erhielt, das einen Schmelzbereich von 70 bis 71°C aufwies.

Alternativ können die Nitroverbindungen gleich gut unter Verwendung von Eisen/Essigsäure, Zink/Essigsäure oder Zinn/Chlorwasserstoffsäure oder katalytisch in üblicher Weise reduziert werden.

In der folgenden Tabelle II sind in dieser Weise hergestellte Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle II

<u>Produkt Aniline</u>	<u>F, °C</u>
	54-56°
	70-71°
	51-52°
	59-60°

209846/1233

Tabelle II (Fortsetzung)

Produkt Aniline	F, °C
	60-61°
	102-103°
	171-173°

Beispiel 4

Aus dem gewonnenen aromatischen Amin kann eine Anzahl von erfindungsgemäßen S-Arylarylamiden gemäß den im folgenden beispielweise angegeben Synthesen hergestellt werden, die die Herstellung von N-[4-(p-Chlorphenylthio)-phenyl]-propionamid und N-[4-(p-Phenylsulfonyl)-3-chlorphenyl]-2-methylpentanamid erläutern.

Herstellung von N-[4-(p-Chlorphenylthio)-phenyl]-propionamid

Eine gerührte Mischung von 9,5 g p-Chlorphenylmercaptoanilin, 5,5 g Propionsäureanhydrid, 150 ml Benzol und einige wenige Tropfen Pyridin wurden während 2,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde mit Petroläther verdünnt, bis eine Trübung eintrat, wonach man die Mischung stehenließ. Der entstehende Feststoff wurde gesammelt und getrocknet und ergab 11 g (93 %) des Produktes mit einem Schmelzbereich von 145 bis 146°C.

Herstellung von N-[4-(p-Phenylsulfonyl)-3-chlorphenyl]-2-methylpentanamid

Zu einer gerührten Lösung von 8 g 4-Phenylsulfonyl-3-chloranilin in 100 ml Pyridin gab man tropfenweise 5,5 g 2-Methylpentanoylchlorid. Die Mischung wurde während 3 Stunden auf 75 bis 80°C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine

209846/1233

Lösung von 170 g konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in 700 g Wasser gegossen. Das sich ausscheidende Öl wurde in Benzol aufgenommen, nacheinander mit 10%-iger Chlorwasserstoffsäure, Wasser und einer 5%-igen Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, filtriert, und dann wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das verbleibende Öl ergab nach der Behandlung mit Äther/Petroläther 8,3 g (75,4 %) des festen Produktes mit einem  $F = 112$  bis  $114^\circ\text{C}$ .

In der folgenden Tabelle III sind derartig hergestellte andere Arylamide zusammengefaßt.

Tabelle III

<u>Arylamid-Produkt</u>	<u><math>F, {}^\circ\text{C}</math></u>
	107-109°
	171-172°
	113-114°
	136-137°
	207-208°

209846/1233

Tabelle III (Fortsetzung)

<u>Arylaurid-Produkt</u>	<u>T, °C</u>
	0
	"
<chem>Clc1ccccc1Sc2ccc(Cl)c2SC(=O)C(C)CC3CC3</chem>	96-98°
	0
<chem>Clc1ccccc1Sc2ccc(Cl)c2SC(=O)C(C)CC(C)C(F)(F)F</chem>	99-100°
	0
<chem>CH3OC(=O)c1ccccc1Sc2ccc(Cl)c2SC(=O)C(C)CC2CC2</chem>	132-133°
<chem>Clc1ccccc1Sc2ccc(Cl)c2SC(=O)C(C)CC2CC2</chem>	103-104°

Beispiel 5

Als alternatives Verfahren können S-Arylarylamid-Verbindungen, wie N-[4-(Phenylthio)-3-chlorphenyl]-cyclopropancarbonsäureamid, gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt werden.

Herstellung von N-[4-(Phenylthio)-3-chlorphenyl]-cyclopropancarbonsäureamid

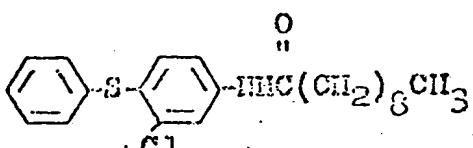
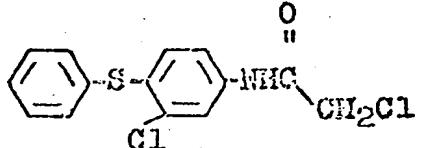
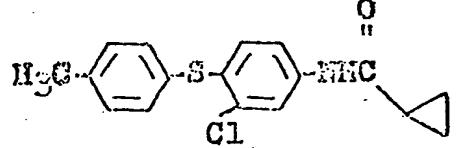
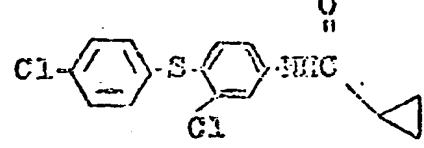
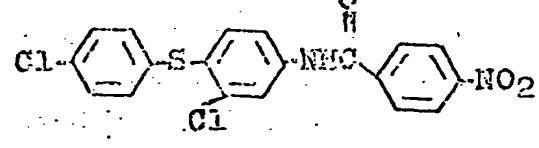
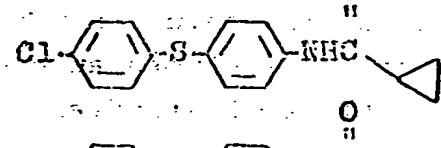
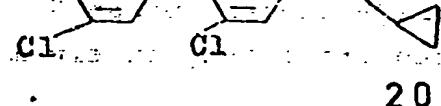
Zu einer gerührten Lösung von 12 g 4-Phenylmercapto-3-chloranilin und 6 g Triäthylamin in 150 ml Benzol gab man 6 g Cyclopropancarbonsäurechlorid in 50 ml Benzol. Die Mischung wurde 2 Stunden am Rückfluß gehalten, und dann ließ man sie auf Raumtemperatur abkühlen. Zu der Mischung gab man 200 ml Wasser und 200 ml Petroläther und rührte die entstehende Mischung einige

209846/1233

wenige Minuten. Der entstehende Feststoff wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, so daß man 11,6 g (74,5 %) des Produktes mit einem  $F = 154$  bis  $155^{\circ}\text{C}$  erhielt.

Beispiele für Arylamide, die gemäß diesem Verfahren hergestellt wurden, sind in der folgenden Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

<u>Arylamid-Produkt</u>	<u><math>F, ^{\circ}\text{C}</math></u>
	60-62°
	113-114°
	154-155°
	181-182°
	211-212°
	181-182°
	127-128°
209846/1233	

Beispiel 6

In diesem Beispiel wird die Herstellung von 4-p-Chlorphenylmercapto-3-chlorphenylisocyanat beschrieben.

Herstellung von 4-p-Chlorphenylmercapto-3-chlorphenylisocyanat

Zu einer gerührten Lösung von 40 g Phosgen in 400 ml Toluol gab man tropfenweise bei 20 bis 30°C eine Lösung von 67,5 g 4-p-Chlorphenylmercapto-3-chloranilin in 300 ml Toluol. Es trat eine sofortige Ausfällung eines Feststoffs ein. Die Mischung wurde vorsichtig unter Rühren im Verlauf von 1 Stunde auf 95°C erhitzt und schließlich 2 Stunden am Rückfluß gehalten. Dann wurde Toluol abdestilliert und das verbleibende Öl mit 600 ml siedendem Hexan in drei Anteilen extrahiert. Die Hexanlösung ergab beim Kühlen 57 g (72,5 % Ausbeute) des Produktes mit einem F = 75 bis 77°C.

Andere Isocyanate können nach im wesentlichen dem gleichen Verfahren hergestellt werden, und Toluol kann durch andere Lösungsmittel, wie Dioxan, Essigsäureäthylester usw. ersetzt werden.

Beispiel 7

In diesem Beispiel wurden repräsentative S-Arylarylamid-Verbindungen aus den vorhergehenden Beispielen auf ihre herbicide Aktivität hin untersucht.

Es wurden Nach-Auflauf-Herbicid-Untersuchungen (Post-emergence) durchgeführt, indem man die Materialien als wässrige Lösungen oder als wässrige Suspensionen mit sehr geringer Teilchengröße auf die Testpflanzen sprühte, die in einem Wachstumszustand von 1 bis 2 Blättern sich befanden. Die Sprüheinrichtungen wurden so eingestellt, daß ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen aufgetragen wurde, und die berechnete Menge an aktivem Bestandteil, die der angegebenen Menge in kg/1000 m<sup>2</sup> (pounds per acre) entsprach, wurde gelöst oder suspendiert. Die Pflanzen wurden 7 bis 14 Tage, bevor die Herbicid-Bewertungen erfolgten, in einem

209846/1233

Gewächshaus gehalten.

Ein Bewertungssystem von 0 bis 10 wurde verwendet, um die Untersuchungen zu bewerten. Dieser Bewertungsmaßstab von 0 bis 10 kann wie folgt definiert werden:

0 = keine Schädigung

1 - 3 = geringe Schädigung

4 - 6 = mittlere Schädigung, wodurch die Pflanzen absterben können,

7 - 9 = schwere Schädigung, wobei die Pflanzen wahrscheinlich absterben werden, und

10 = alle Pflanzen abgetötet.

Die Untersuchungswerte der aktiven Verbindungen sind in der folgenden Tabelle V zusammengefaßt.

209846/1233

2120708

- 27 -

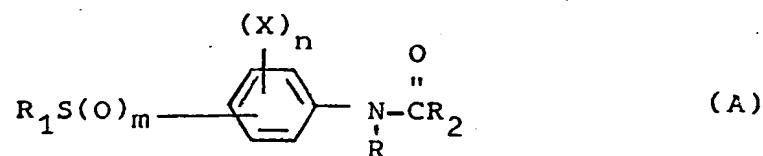
Tabelle V

		Trichter- winden	Grieß- wurz	Morning (Velvet leaf)	Senf	Mais	Hafer	Sojabohnen
Dosismenge kg/1000 m <sup>2</sup> (lbs/acre)	in winden (glory)							
C, 560 (5)	10	10	10	4	6	5		
0,140 (1,25)	10	10	10	0	1	2		
0,070 (0,63)	10	10	10	0	1	0		
0,560 (5)	10	10	9	6	6	6		
0,070 (0,063)	10	10	5	5	6	6		
0,560 (5)	10	10	10	3	8	6		
0,070 (0,063)	10	10	2	0				
0,560 (5)	10	9	10	2				
0,070 (0,063)	10	9	10					
0,560 (5)	10	10	10	2	3	1	3	
0,070 (0,63)	2	9	9					
1,120 (10)	10	10	9	9	9	8		

209846/1233

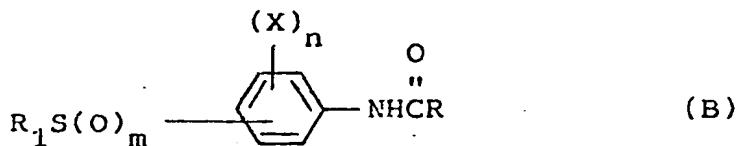
P a t e n t a n s p r ü c h e  
=====

## 1.) Verbindungen der Formel



worin  $R_1$  einen unsubstituierten Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen,  $X$  ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Monohalogenalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Polyhalogen<sup>alkyl</sup>gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe, eine Monoalkylaminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe oder eine Cyano-gruppe oder Kombinationen davon,  $n$  Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,  $m$  Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 2,  $R$  Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $R_2$  Wasserstoff, einen unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dessen Substituenten Halogenatome, Hydroxygruppen, Alkoxygruppen oder Thioalkylgruppen sind, bedeuten, oder

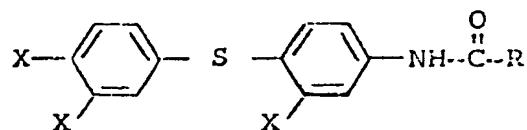
Verbindungen der Formel



worin  $\text{R}_1$  einen unsubstituierten Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit 1 bis 3 Stickstoffheteroatomen oder einen substituierten Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, dessen Substituenten Halogenatome, Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cyano-, Nitro-, Aminogruppen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylamidogruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Monohalogenalkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Polyhalogenalkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aryloxy-, Thioalkyl-, Thioaryl-, Dialkylsulfamoylgruppen oder Kombinationen davon, X ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Monohalogenalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Polyhalogenalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Monoalkylaminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, die Nitro- oder die Cyanogruppe, n eine ganze Zahl von Null oder 1, m eine ganze Zahl von Null bis 2 und R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten.

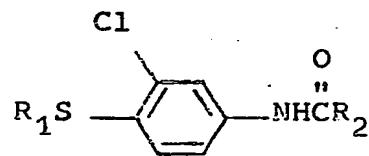
2.) Verbindungen der folgenden Formel

209846/1233



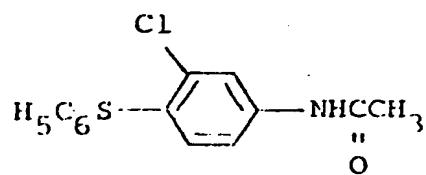
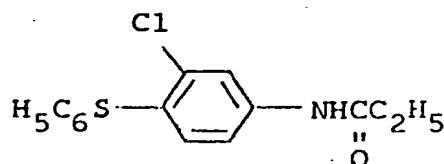
worin X Wasserstoff, Chlor, Brom oder  $\text{CH}_3$ , R eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine chlorsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Cyclopropylgruppe oder eine Methacrylgruppe mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten.

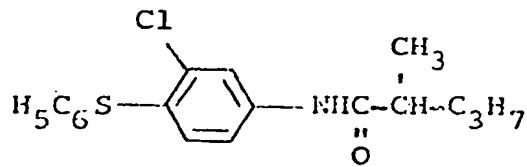
3.) Verbindungen der Formel



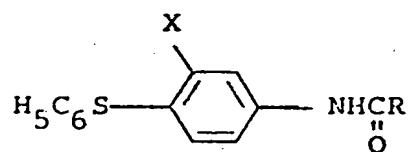
worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Phenyl- oder substituierte Phenylgruppen bedeuten.

4.) Verbindungen der Formeln



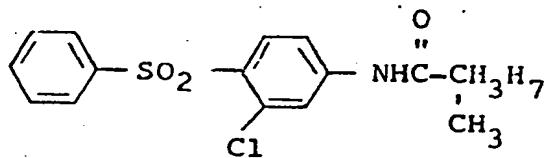
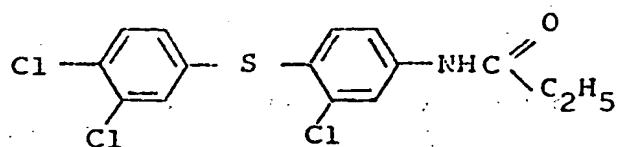
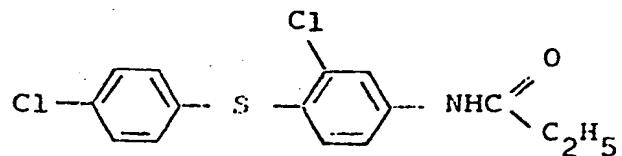


## 5.) Verbindungen der Formel



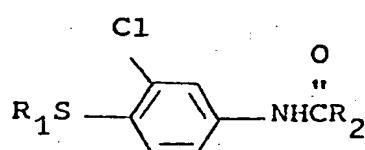
worin X Wasserstoff oder Chlor und R eine Äthyl- oder Methylbutylgruppe bedeuten.

## 6.) Verbindungen der Formeln



7.) Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man derartige unerwünschte Pflanzen mit einer Zusammensetzung behandelt, die eine Verbindung gemäß Anspruch 1 in einer Menge enthält, die zu einer Zerstörung des Pflanzenwachstums ausreicht.

8.) Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung eine Verbindung der Formel



umfaßt, worin  $\text{R}_1$  eine unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte Arylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet.

9.) Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung einen kieselsäurehaltigen Träger in Teilchenform enthält.

10.) Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung Kaolinit, synthetische Silicate oder Mischungen davon als Trägermaterialien enthält.

11.) Herbicide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung gemäß Anspruch 1 und einen Träger dafür enthält.

209846/1233

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.